

$\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{4+}$ в области 2.3-2.6 В, причем интенсивность зафиксированных максимумов зависела от концентрации молибдена в электролите.

Таким образом, зная характеристические потенциалы выделения и перезаряда d-элементов и получив их градуировочные зависимости для максимумов на вольтамперных кривых, можно судить о присутствии ионов молибдена в хлоралюминатном расплаве, а также оценить их количество.

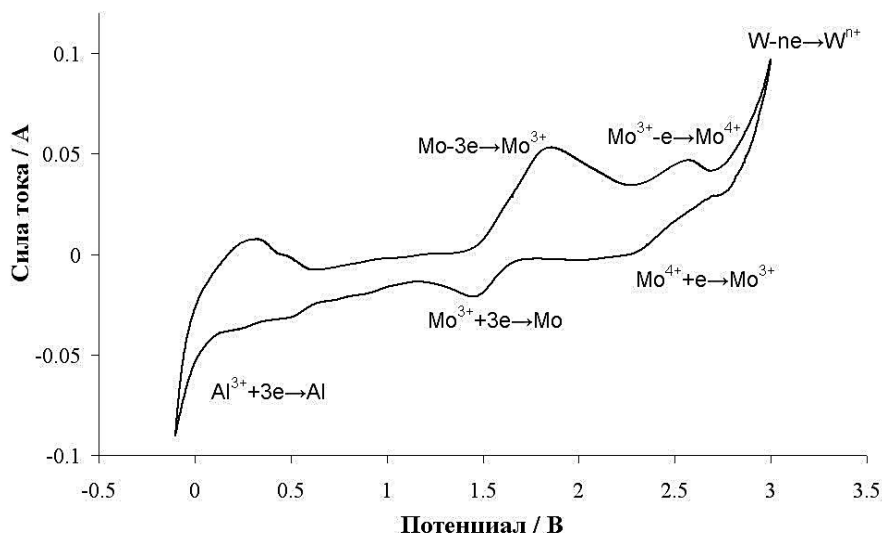


Рис. 1. ЦВА расплава $\text{KCl-AlCl}_3\text{-MoCl}_3$ при 350 °С. Скорость развертки – 200 мВ/сек. Соотношение $\text{KCl/AlCl}_3=1.09$. Содержание молибдена – 0.35 мас. %.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ВОЛЬФРАМА В РАСПЛАВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ NaCl-2CsCl

Иванов А.Б., Поскряков Д.А., Волкович В.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: chuvash@yandex.ru

SPECTROSCOPIC STUDY OF TUNGSTEN ANODIC DISSOLUTION PRODUCTS IN MOLTEN NaCl-2CsCl EUTECTIC MIXTURE

Ivanov A.B., Poskryakov D.A., Volkovich V.A.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

High-temperature electronic absorption spectroscopy was used to study the products of anodic dissolution of tungsten in molten NaCl-2CsCl eutectic mixture in the temperature range of 550-850 °C.

В ходе изучения процесса анодного растворения металлического W в расплавах хлоридов щелочных металлов было установлено, что в результате про-

цесса в солевой расплав переходят ионы W в степени окисления 4+. Электронная спектроскопия поглощения – это один из методов исследования комплексных ионов d-элементов с частично заполненными d-оболочками.

Анодное растворение металлического W проводилось под атмосферой высокочистого Ar, при анодной плотности тока около $0,1 \text{ А/см}^2$. Продолжительность растворения 600 секунд. Затем проводилась регистрация ЭСП. По результатам химического анализа проведен расчет коэффициентов экстинкции хромофора в расплаве.

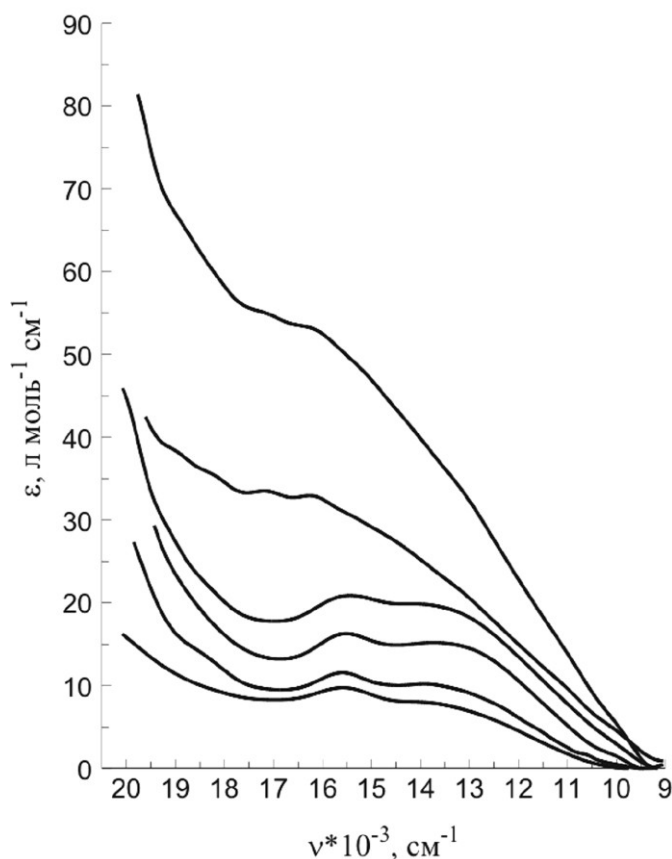


Рис. 1. Влияние температуры на ЭСП продуктов анодного растворения вольфрама в расплаве эвтектической смеси NaCl-CsCl (Температура (снизу вверх), С: 550, 600, 650, 750, 800, 850).

Оксидиметрический анализ замороженных проб, отобранных после регистрации ЭСП показывает, что в большинстве случаев в расплаве присутствовали ионы W (IV). Также наблюдается тенденция к увеличению средней степени окисления W в расплаве с ростом температуры.

Зарегистрированные спектры представляют собой суперпозицию полос, которые могут быть отнесены к поглощению хлоридных комплексных ионов WCl_6^{2-} и оксихлоридных $\text{W}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$. В работе [1] не исключают возможность образования соединения WOCl_5^{2-} .

Результаты разложения ЭСП показывают, что с повышением температуры максимумы полос поглощения закономерно смещаются в область меньших энергий, а также возрастает коэффициент экстинкции. ЭСП представлены на рисунке.

В литературе нет единого мнения об электронных спектрах поглощения ионов W, образующихся в расплавах хлоридов щелочных металлов.

Сравнение полученных спектральных кривых с имеющимися в литературе показывает, что ЭСП, представленные на рисунке аналогичны спектрам поглощения, отнесённым в работах [1-2] к чисто хлоридному иону вольфрама WCl_6^{2-} .

1. А.А. Хохряков, М.В. Михалева, А.М. Молчанов, Д.А. Данилов, ИК-спектры системы CsCl-Cs₂WCl₆-WO₃ при различных отношениях O/W в твердом и расплавленном состояниях // Расплавы, 2006, No 1, с. 59-64.
2. D.A. Danilov, V.A. Volkovich, B.D. Vasin, I. B. Polovov, T. R. Griffiths, – Tungsten chemistry in alkali chloride melts, Z. Naturforsch., 2007, 62a, (12), 739-744.